

EPOXY RESIN COMPOSITION FOR IMAGE-FORMING**Publication number:** JP1126362**Publication date:** 1989-05-18**Inventor:** TAKAHASHI EIJI; MORIKAWA TAKAO; TSUDA HIDEO**Applicant:** NIPPON SODA CO**Classification:****- international:** **C08K5/41; C08G59/00; C08L63/00; G03F7/038; C08K5/00; C08G59/00; C08L63/00; G03F7/038;** (IPC1-7): C08K5/41; C08L63/00; G03C1/71; G03F7/10**- European:** G03F7/038M**Application number:** JP19870284459 19871111**Priority number(s):** JP19870284459 19871111**Report a data error here****Abstract of JP1126362**

PURPOSE:To obtain a composition free from tackiness, exhibiting high development sensitivity in a flame-retardant solvent and useful as a permanent resist or a printing plate, by compounding a polyfunctional epoxy resin with a specific sulfonium antimononic acid salt. **CONSTITUTION:**(A) A polyfunctional epoxy resin free from ester bond or amino group in the molecule, having a softening point of ≤ 110 deg.C and solid at normal temperature is compounded with (B) a photo-detective aromatic sulfonium antimononic acid salt and (C) a diluent. The component A is e.g. bisphenol-type epoxy resin or novolak-type epoxy resin. A coating film of the composition containing the components A, B and C is formed, exposed with ultraviolet ray through an image mask, heat-treated at 50-160 deg.C and developed with 1,1,1- trichloroethane.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平1-126362

⑤ Int.Cl.⁴

C 08 L 63/00
C 08 K 5/41
G 03 C 1/71
G 03 F 7/10

識別記号

NLB
CAM
3 2 2

庁内整理番号

7602-4J
6845-4J
7267-2H

④ 公開 平成1年(1989)5月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑬ 発明の名称 画像形成用エポキシ樹脂組成物

⑭ 特 願 昭62-284459

⑮ 出 願 昭62(1987)11月11日

⑯ 発 明 者 高 橋 栄 治 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

⑯ 発 明 者 森 川 隆 男 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

⑯ 発 明 者 津 田 秀 雄 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

⑰ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

⑱ 代 理 人 弁理士 横山 吉美

明 細 書

1. 発明の名称

画像形成用エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 成分(A) : 分子内にエステル結合 ~~を有する~~

たはアミノ基を有しない、軟化点が110℃以下で、かつ、常温固形の多官能性エポキシ樹脂

成分(B) : 光感知性芳香族スルホニウム・アンチモン酸塩

および

成分(C) : 希釈溶剤

を含有することを特徴とする画像形成用エポキシ樹脂組成物。

(2) 成分(A)の多官能性エポキシ樹脂が、ビスフェノール型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂よりなる群から選ばれた1種または2種以上である特許請求の範囲第(1)項記載の画像形成用エポキシ樹脂組成物

(3) 成分(A) : 分子内にエステル結合 ~~を有する~~ ま

たはアミノ基を有しない、軟化点が110℃以下で、かつ、常温固形の多官能性エポキシ樹脂

成分(B) : 光感知性芳香族スルホニウム・アンチモン酸塩

および

成分(C) : 希釈溶剤

を含有するエポキシ樹脂組成物の被膜を形成し、画像マスクを通して紫外線露光した後、50℃～160℃の温度で加熱処理し、ついで有機溶剤を用いて現像することを特徴とする画像形成方法。

(4) 有機溶剤が、1,1,1-トリクロロエタンである特許請求の範囲第(3)項記載の画像形成方法

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光カチオン重合系の画像形成用エポキシ樹脂組成物に係り、さらに詳しくは、常温で固形の多官能性グリシジルエーテル型エポキシ樹脂を主硬化樹脂成分とする樹脂組成物およびこの樹脂組成物を用いる画像形成方法に関する。

本発明の画像形成用エポキシ樹脂組成物は、エ

ッティングレジストのような薄膜の一時レジストとしてだけでなく、比較的厚膜でかつ機械特性や電気特性さらには耐熱特性などが要求されるプリント配線板用のソルダーレジスト、化学めっきレジストなどの永久レジストや銅板材などとして好適である。

(従来の技術)

プリント配線板用あるいは銅板材用の画像形成用フォトレジストとしては、従来、桂皮酸系、環化ゴム系、ポリエン—ポリチオール系やアクリル重合系などが実用化されている。

光カチオン重合開始剤およびこれらの光カチオン重合開始剤の存在下にエポキシ樹脂が光カチオン重合によって硬化可能なことが、特公昭52-014277号公報、特公昭52-014278号公報、特公昭52-014279号公報、特公昭53-032831号公報、特開昭53-025686号公報、特開昭59-147001号公報、特開昭50-158680号公報など開示され、これらの一部実施例においてエポキシ樹脂に光カチオン重合開始剤を配合した組成物の被膜に紫外線を照射

した後、必要に応じて加熱処理を施し、メタノール、イソプロパノール、アセトン、クロロホルム等の溶剤を用いて現像する画像形成方法が記載されている。また、エポキシ樹脂—光カチオン重合開始剤系に、高分子バインダー樹脂や増感剤を配合することで露光—現像プロセスの感度（以後、現像感度と言う）を向上させた画像形成用を意図した樹脂組成物が、特公昭59-042688号公報、特公昭60-035390号公報、特公昭61-2081号公報、特開昭59-184220号公報などに開示されている。

さらに、主としてプリント配線板用の無電解めっき用フォトレジストとして、エポキシ官能性樹脂(Ⅱ)成分に(Ⅲ)成分としての希釈剤を配合することを必須とするエポキシ官能性の光硬化性組成物が特開昭62-102242号公報に開示され、好ましい実施態様としてシクロヘキセンオキシ型脂環式エポキシ化合物を希釈剤成分(Ⅲ)として用いることが記載されている。

(発明が解決しようとする問題点)

前記引用した特公昭52-014277号公報等の記載

は、エポキシ樹脂の光重合による画像形成が可能であることを開示するが、エポキシ樹脂と光カチオン重合用開始剤の単純な組み合わせでは十分な現像感度が得られず、また、これらの公報に例示された画像形成方法において使用される現像用溶剤は、その可燃性あるいは毒性のため工業的には採用し難い。現像溶剤として、通常、難燃性の1,1,1-トリクロロエタン系溶剤が好んで使用されるが、前記引例の記載に基づいて商業的に利用可能な光カチオン重合開始剤を配合したエポキシ樹脂組成物の現像溶剤として、1,1,1-トリクロロエタンを使用し、これらの樹脂組成物の30～50μm厚さの被膜の現像感度を評価したところ、紫外線露光のみではほとんど満足できる現像感度を得ることができなかった。光カチオン重合系エポキシ樹脂組成物は、紫外線露光後、加熱処理により、硬化反応が促進することがよく知られており、露光後加熱処理を行う画像形成方法が前記の引用公報中にも開示されている。この方法により確かに現像感度は向上するが、エポキシ樹脂およ

び配合する光カチオン重合開始剤の種類によっては、160℃で20分の加熱によっても良好な感度を得ることができない。特に、光カチオン重合開始剤の種類によっては、160℃の加熱処理を行っても全く現像できないものもある。したがって、前記の公報に開示されている樹脂組成物では、一般的に満足な画像を得ることはできず、また、工業的に採用することは困難である。特に、比較的厚膜で利用され、かつエポキシ樹脂のもつ有用な硬化物特性を活かし得るプリント配線板用のソルダーレジスト、化学めっきレジストなどの永久レジストあるいは銅板材などの分野では、要求される硬化物特性を満足し、実用的な現像感度を有する感光性のエポキシ樹脂組成物を得ることは、極めて難しい。

特公昭59-042688号公報等の開示された画像形成用の樹脂組成物は、前記エポキシ樹脂と光カチオン重合用開始剤の単純な組み合わせからなる樹脂組成物の欠点である現像感度の向上を意図したものであるが、これらの増感剤等の添加配合は、

エポキシ樹脂硬化物本来の特性、たとえば、機械的特性、耐熱性、耐湿性、電気特性等を低下させることもあり、添加剤の種類、配合量等は十分検討しなければ決定できない。

特開昭62-102242号公報に開示された光硬化性樹脂組成物は、プリント配線板用の永久レジストとして有用な約0.0015インチ(38 μ m)以上の厚膜形成が可能で、かつ塩素化炭化水素系溶剤で現像することができる。この樹脂組成物は、前記したように同成分の好ましい希釈剤として、シクロヘキセンオキシ型脂環式エポキシ化合物を使用しているが、たとえば、この公報に例示された3,4-エポキシシクロヘキシル3,4-エポキシシクロヘキシル・カルボキシレートのようなエステル結合を有するシクロヘキセンオキシ型脂環式エポキシ化合物を無電解めっき用レジストの同成分として用いた場合には、めっき液中でエステル結合が加水分解を受けめっき液を汚染する怖れがあり、その使用量、硬化条件などを厳密に選択管理することが要求される。したがって、無電解め

っき用レジストへのこれらエステル化合物の使用は、一般的には好ましくない。また、未露光塗膜のタックフリー性を得たい場合には、液状樹脂の使用は好ましくない。

本発明は、未露光塗膜が本質的にタックフリー性であり、難燃性の溶媒で良好な現像感度を示し、かつ、永久レジストや刷板材としても使用し得る機械特性、耐熱特性を発現し得る画像形成用エポキシ樹脂組成物およびこの組成物を使用する画像形成法を提供することを目的とする。

(問題を解決するための手段)

本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、常温固形の多官能性グリシジルエーテル型エポキシ樹脂と特定の光カチオン重合開始剤とを組み合わせたエポキシ樹脂組成物が、画像形成用として優れた諸特性を有することを見出し、本発明を完成した。

本発明は、成分(A)：分子内にエステル結合~~を有する~~またはアミノ基を有しない、軟化点が110℃以下で、かつ、常温固形の多官能性エポキシ

樹脂

成分(B)：光感知性芳香族スルホニウム・アンチモン酸塩

および

成分(C)：希釈溶剤

を含有することを特徴とする画像形成用エポキシ樹脂組成物である。

本発明において、成分(A)は、分子内にエステル結合~~を有する~~またはアミノ基を有しない、数平均分子量が2,000以下、好ましくは900~1,000であり、常温固形、すなわち軟化点が30~110℃、好ましくは40~110℃の、かつ1分子中に2個以上、グリシジルエーテル基を有する多官能性グリシジルエーテル型エポキシ樹脂であればよい。成分(A)として、たとえば、前記条件を満足する芳香族エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノール型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂などが使用でき、好ましくは、ビスフェノール型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化エ

ポキシ樹脂よりなる群から選ばれた1種または2種以上を使用する。特に、現像感度の点から、分子量が900~1,000程度のビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましく、中でも水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂が、さらに好ましい。

成分(A)として、以下の市販エポキシ樹脂が好適に使用できる。

(a) ビスフェノールA型エポキシ樹脂

油化シェルエポキシ樹脂 商品名：エビコート
1001, 同1004

東都化成 商品名：エポトートYD-01
1, 同014

三井石油化学 商品名：エポミックR-3
01, 同304

日本チバガイギー 商品名：アラルダイト
6071, 同6084

旭電化工業 商品名：アデカレジジンEP-
5100, 同5400

(b) ビスフェノールF型エポキシ樹脂

東都化成 商品名：エポトートYDF-2
001, 同2004

(c). 水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂

東都化成 商品名：サントートST-50
80, 同5100

(d). ークレゾールノボラック型エポキシ樹脂

東都化成 商品名：エポトートYDCN-
701, 同702, 同703, 同704

日本化薬 商品名：EOCN-102, 同
103, 同104

日本チバガイギー 商品名：アラルダイト
ECN1235, 同1273, 同1280, 同1
299

(e). 臭素化エポキシ樹脂

油化シェルエポキシ 商品名：エビコート
1045-A-70, 同1045-B-80, 同
1046-A-70, 同1046-B-80, 同
DX-248-B-80, 同1050, 同105
0-T-60

東都化成 商品名：エポトートYDB-3

成分(B)の配合量には特に制限はないが、通常、樹脂成分100重量部に対して1~10重量部(光カチオン重合開始剤成分50%溶液として)の割合で使用される。

成分(C)は、前記の成分(A)および所望により添加配合された各種樹脂成分を溶解し、成分(B)の芳香族スルホニウム塩や必要に応じて使用される染料や顔料その他の添加剤成分を溶解あるいは均一に分散するための希釈溶剤であり、塗布・乾燥性の良いものが使用される。これらの希釈溶剤として、たとえば、塩化メチレン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、セロソブアセテート、ジオキサン、ジグライム、テトラヒドロフランなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用される。

本発明の画像形成用エポキシ樹脂組成物には、前記成分(A)以外の樹脂成分を、種々の物性を改善するために配合してもよい。たとえば、単官能性あるいは液状の多官能性のエポキシ樹脂やビニルエーテル化合物を、光重合性や硬化物の物性を

40, 同400, 同500, 同600, 同700, 同715

日本化薬 商品名：BRENN

旭電化工業 商品名：アデカレジエンEP-
61, 同62, 同65, 同66

また、ここには例示されていないが、旭化成、住友化学工業、大日本インキ化学工業、ダウケミカル社などその他のエポキシ樹脂メーカーの相当品も使用できる。また、ビスフェノールS型エポキシ樹脂などのその他の芳香族系のグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂も使用できる。

成分(B)は、光を感知してグリシジルエーテル基の開環に必要なカチオンを生成する光感知性芳香族スルホニウムアンチモン酸塩であればよく、特公昭52-0142782号公報、特開昭54-151936号公報等に関連された化合物が使用できる。現在、日本国内で市販されているユニオン・カーバイド社の商品名UVI-6974、旭電化工業のSP-70, SP-170が使用でき、特にUVI-6974の使用が好ましい。

調整するために、乾燥被膜のタックフリー性が失われない範囲で配合することができる。また、エポキシ樹脂以外のカチオン重合性を有する化合物、たとえば、スチレン、α-メチルスチレン、ブタジエンなどの不飽和化合物、アルコキシオキセタン、テトラヒドロフラン、オキセパン、酸素含有スピロ化合物、トリオキサン、ジオキソランなどの環状エーテル化合物、β-ラクトンなどの環状エステル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリブタジエングリコールなどのオリゴマージオールあるいはトリオール類などのエポキシカチオン種と反応性のある低分子量のグリコール、トリオール類などが、硬化物の物性や作業性を改善するために使用できる。また、(メタ)アクリル基やアリル基などを有するラジカル重合性の化合物も場合によっては併用することができる。

これらの成分(A)以外の反応性の化合物を使用する場合には、現像感度や保存安定性に影響を与えるのでその相合作用を十分見極めてから使用す

ることが必要であり、それらの配合量は、特に制限するものでないが、全樹脂分中20wt%以下とすることが望ましい。

また、前記添加樹脂として、液状の樹脂成分を配合する場合には、乾燥被膜のタックフリー性が失われ易い。乾燥被膜のタックフリー性を保持し、その他樹脂組成物の被膜形成性や硬化物の物性の改良の目的に高分子量のバインダー樹脂を使用してもよい。バインダー樹脂は成分(A)および配合されたその他の化合物との相溶性や現像性を考慮して使用する。

また、前記樹脂成分以外に無機充填剤、染料、顔料、増量剤、粘度調整剤などを、作業性や塗膜物性を改良するために配合してもよい。これらの添加剤は、現像感度を低下させない範囲で使用する事ができる。

本発明において、前記画像形成用エポキシ樹脂組成物を、基板に塗布、乾燥して被膜を形成し、画像マスクを通して紫外線露光した後、50～160℃の温度で加熱処理し、ついで溶剤を用いて

しくは70～130℃の温度下に、5～30分間、好ましくは10～20分間加熱保持して行う。

加熱処理後の基板の現像は、通常の現像方法、たとえば、現像液を基板に噴霧する方法などにより行うことができる。現像溶剤としては、前記した希釈溶剤の何れをも使用でき、好ましくは難燃性である塩素化炭化水素系溶剤、さらに好ましくは低毒性である1,1,1-トリクロロエタンの単独あるいは1,1,1-トリクロロエタンに他の有機溶剤を配合した混合溶剤を使用する。

現像後、洗浄および乾燥を行うことにより、目的とする画像膜を形成した基板が得られる。洗浄後の乾燥は、50～80℃の温度に10～30分間保持する単純な乾燥で十分であるが、この画像を永久レジストとして使用する場合、硬化物性を改良する場合等には、乾燥に代えて後加熱、後露光またはそれらを併用するなどの後硬化処理を行うことが好ましい。

(作 用)

本発明の画像形成用エポキシ樹脂組成物は、前

現像することにより、ネガ画像を基板上に形成することができる。

画像形成用エポキシ樹脂組成物の被膜は、一般によく知られた塗布装置、たとえば、ロールコーター、カーテンフローコーター、スピンコーター、バーコーターなどを用いて樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥することにより形成することができる。また、組成物をインキ状に調製し、スクリーン印刷により形成してもよい。

形成された被膜の露光は、画像マスク(ネガマスク)を通して紫外線を照射することにより行うことができ、通常、画像マスクの密着露光が採用される。紫外線照射用光源として成分(B)の光カチオン重合開始剤を活性化し得る200～500nmの波長域をもつものが選ばれる。その光源として、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯等が使用される。

露光後の加熱処理は、潜像部の重合を促進するための処理であり、ネガマスクを取り除いた紫外線露光後の基板を、通常、50～160℃、好ま

記したように、成分(A)として、分子内にエステル結合~~および~~またはアミノ基を有しない、軟化点が110℃以下で、かつ、常温固形の多官能性グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、および、成分(B)として、芳香族スルホニウム・アンチモン酸塩を含有することを特徴とする。

本発明において、成分(A)のエポキシ樹脂として、常温固形のエポキシ樹脂を選択したことにより、未硬化被膜のタックフリー性が得られ、その結果、画像マスクの密着露光が可能となり、露光解像度が著しく向上する。また、軟化点を110℃以下の多官能性エポキシ樹脂を選択したことにより、未露光部分の現像溶剤への溶解性が優れ、現像解像性が向上するばかりでなく、架橋度の高い、永久レジストとしても使用可能な優れた硬化物特性を有する硬化被膜が得られる。

また、分子内にエステル結合を有しないエポキシ樹脂を選択したことにより、酸およびアルカリ性水溶液による加水分解が防止できる。特に、化学めっき用レジストとして使用する場合、樹脂成

分の加水分解によるめっき液の汚染が抑制される。

さらに、分子内アミノ基を有するエポキシ樹脂は、光カチオン重合開始剤と反応し失活させるので、本発明の目的には使用することができない。

一方、常温で液状のエポキシ樹脂の使用は、未露光塗膜のタックフリー性が得られ難いため密着露光が困難であり、露光解像度が低下するので、硬化被膜の物性改善を目的とする添加樹脂の範囲を超える使用は好ましくない。軟化点が110℃を超えるエポキシ樹脂は、分子量が過大となるため、現像溶剤に対する溶解性が低く、また、ビスフェノール系では官能性が低いため、現像感度が低下する。したがって、添加樹脂の範囲を超える使用は好ましくない。

脂肪族系やシクロヘキセンオキシ型脂環式などのエポキシ樹脂は、その多くは分子内にエステル結合を有するか、または液状品であり、固形のもの一般に官能性に乏しく、永久レジストのような厳しい環境で使用されるものとしては、硬化物性が十分ではない。したがって、これらのエポ

キシ樹脂は一部本発明にかかわるエポキシ樹脂に配合しての使用は可能であるが、本発明の主要成分として使用するのには好ましくない。

以上の点から、本発明においては、成分(A)のエポキシ樹脂として、軟化点が110℃以下で、かつ、常温固体の多官能性グリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好ましく使用され、現像感度、解像度、および硬化物特性の点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂およびそれらの混合物が、さらに好ましく使用される。

成分(B)の光カチオン重合開始剤として、ユニオンカーバイド社：商品名UVI-6950、旭電化工業㈱：SP-55、SP-150等の芳香族スルホニウム・燐酸塩系のものが市販されている。また、その種類が明確でないが、住友スリーエム㈱から光カチオン重合開始剤FX-512が市販されている。これらのものは、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂に添加して評価した

結果、鮮明な現像画像を得ることができず、本発明の目的のためには使用できない。

また、光カチオン重合開始剤として、ジアゾニウム塩系のものも知られているが、このものは光照射時に窒素ガスを発生するため、本発明の目的とする比較的厚膜の永久レジスト用の光カチオン重合開始剤としては不適当である。

(実施例)

本発明を実施例および比較例により、さらに詳細に説明する。ただし、本発明の範囲は下記実施例にうより何ら限定されるものではない。

なお、以下の例中において、「部」および「%」は、断りのない限り重量基準である。

(I) 画像形成用エポキシ樹脂組成物の調製

成分(A)として第1表に記載のエポキシ樹脂、成分(B)として下記光カチオン重合開始剤および成分(C)としてジオキサン(DOX)またはメチルイソブチルケトン(MIBK)を配合し、さらに添加成分として、顔料(チバガイギー社商品名・マイクロリスブルー4G-T)または塩化ビニ

ル系共重合体(積水化学工業㈱商品名・エレクトラスA)を必要に応じて配合して良く混合し、画像形成用エポキシ樹脂：試料A-1~A-17および比較試料C-1~C-9を調製した。

調製した各試料および比較試料の配合を、第2表に示す。

(光カチオン重合開始剤)

番号：PT-1

芳香族スルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート系(ユニオンカーバイド社商品名：UVI-6974)

番号：PT-2

芳香族スルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート系(旭電化工業㈱商品名：SP-70)

番号：PT-3

芳香族スルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート系(旭電化工業㈱商品名：SP-170)

番号：PT-4

芳香族スルホニウム・ヘキサフルオロフォスフェート系(ユニオンカーバイド社商品名：UVI-6950)

番号：PT-5

芳香族スルホニウム・ヘキサフルオロフォスフェ

ート系 (旭電化工業株式会社商品名: SP-55)

番 号: FT-6

芳香族スルホニウム・ヘキサフルオロフォスフェ

ート系 (旭電化工業株式会社商品名: SP-150)

番 号: FT-7

形式不明 (住友スリーエム株式会社商品名: FX-512)

第 1 表 エポキシ樹脂仕様

エポキシ 樹脂番号	エポキシ・タイプ	エポキシ当量	軟 化 点 (融 点) ℃	商 品 名	製 造 (販 売) 会 社 名	画像形成用エポキシ樹脂組成物 試 料 番 号
EP-1	部分水添ビスフェノール A 型	550~600	78~88	エポト ST-5080	東都化成株式会社	A-1~A-8, C-1~C-4, C-7, C-8
EP-2	水添ビスフェノール A 型	900~1100	95~105	エポト ST-5100	東都化成株式会社	A-9, A-10,
EP-3	ビスフェノール A 型	170~175	液 状	エポト YD-8125	東都化成株式会社	A-17
EP-4	ビスフェノール A 型	450~500	(68)	エポト 1001	油化シェルエポキシ 株式会社	A-11
EP-5	ビスフェノール A 型	875~975	(98)	エポト 1004	油化シェルエポキシ 株式会社	A-12
EP-6	ビスフェノール A 型	1750~2100		エポト 1007	油化シェルエポキシ 株式会社	C-5
EP-7	ビスフェノール F 型	450~500	50~60	エポト YDF-2001	東都化成株式会社	A-13
EP-8	臭素化	330~380	40~55	エポト YDB-340	東都化成株式会社	A-14
EP-9	オクレゾール系/エポキシ型	200~230	60~70	エポト YDCN-701	東都化成株式会社	A-15
EP-10	オクレゾール系/エポキシ型	200~300	75~85	エポト YDCN-703	東都化成株式会社	A-16, A-17
EP-11	シクロヘキセンエポキシ型脂環式	350~400	50~60	フラインレックス 313	フラインレックス 株式会社	C-6
EP-12	シクロヘキセンエポキシ型脂環式	190~210	(9)	ERL-4299	エニオン・カーバイド社	C-7~C-9

第2表 画像形成用エポキシ樹脂組成物配合

番号	試料番号	成分(4) エポキシ樹脂 樹脂番号	成分(4) 樹脂重量部	成分(5) 硬化剤 硬化剤番号	成分(5) 硬化剤重量部	成分(6) 溶剤 溶剤番号	成分(6) 溶剤重量部	添加成分 種類	添加成分 重量部	対比 試料番号
本 発 明 品	1-1 A-1	EP-1	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-1
	1-2 A-2	EP-1	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-2
	1-3 A-3	EP-1	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-3~2-14
	1-4 A-4	EP-1	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-15
	1-5 A-5	EP-1	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	3-1
	1-6 A-6	EP-1	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	3-2
	1-7 A-7	EP-1	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	3-3
	1-8 A-8	EP-1	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	4-1
	1-9 A-9	EP-2	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-16
	1-10 A-10	EP-2	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-17
	1-11 A-11	EP-4	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	4-2
	1-12 A-12	EP-5	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-18, 4-3
	1-13 A-13	EP-7	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-19
	1-14 A-14	EP-8	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-20
	1-15 A-15	EP-9	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-21
	1-16 A-16	EP-10	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-22
	1-17 A-17	EP-10	60	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-23
比 較 品	1-1 C-1	EP-1	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	3-1
	1-2 C-2	EP-1	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	3-2
	1-3 C-3	EP-1	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	3-3
	1-4 C-4	EP-1	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	3-4
	1-5 C-5	EP-6	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-1
	1-6 C-6	EP-11	100	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-2
	1-7 C-7	EP-12	30	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	2-3
	1-8 C-8	EP-1	70	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	4-1
	1-9 C-9	EP-12	30	FT-1	5	メチル イソブチル ケトン (MIBK)	200	無	0.2	4-2

(2) 解像度および現像感度

前記調製した画像形成用エポキシ樹脂組成物：

A-1～A-4、A-9、A-11～A-17および比較用エポキシ樹脂組成物：C-5～C-7のそれぞれを、砂目たてアルミニウム板上にスピコーターを用いて塗布、乾燥し、乾燥被膜を形成した。

形成した乾燥被膜上に、解像度測定用ネガマスクおよび21段グレースケール・ステップタブレット No.2 (イーストマンコダック社製) を密着させて乗せ、3kw超高压水銀灯 (オーク製作所製) を用いて露光を行った後、加熱処理を行った。

放冷後、20℃での1,1,1-トリクロロエタンまたは変性トリクロロエタン (旭化成工業株式会社商品名：エターナー1R) を用い、スプレー圧1.2kg/cm²で1分間現像し画像を形成した。

使用した画像形成用エポキシ樹脂組成物の種類、乾燥被膜厚さ、露光条件、加熱処理条件、現像溶剤の種類および形成した画像の解像度およびステップタブレットの残膜段数を第3表に示す。

第3表 エポキシ樹脂の種類および硬化条件による現像感度および解像度

試料番号	乾燥被膜 μm	露光量 mJ/cm^2	加熱温度 $^{\circ}\text{C}$	処理時間 分	現像溶剤	ステップ タブレット 残膜段数	解像度 μm	備考
2-1 A-1	30	2,000	80	20	S-1	5	50	
2-2 A-2	30	700	80	20	S-1	4	50	
2-3	30	700	80	5	S-1	5	50	
2-4	30	700	80	10	S-1	5	50	
2-5	10	700	80	20	S-1	6	20	
2-6	20	700	80	20	S-1	5	30	
2-7	30	700	80	20	S-1	5	30	
2-8	50	700	80	20	S-1	5	80	
2-9	30	700	80	30	S-1	5	50	
2-10	30	400	60	20	S-1	4	50	
2-11	30	400	80	20	S-1	5	80	
2-12	30	400	100	20	S-1	5	80	
2-13	30	400	120	20	S-1	5	80	
2-14	30	400	160	20	S-1	5	80	
2-15 A-4	30	700	80	20	S-1	5	50	
2-16 A-9	30	700	80	20	S-1	5	30	
2-17 A-11	20	2,000	120	20	S-2	4	50	
2-18 A-12	20	2,000	160	20	S-2	8	50	
2-19 A-13	20	2,000	120	20	S-2	6	50	
2-20 A-14	20	2,000	120	20	S-2	8	30	
2-21 A-15	20	2,000	120	20	S-2	5	50	
2-22 A-16	20	2,000	160	20	S-2	10	80	
2-23 A-17	20	2,000	120	20	S-2	6	80	
2-1 C-5	20	2,000	160	20	S-2	0	非解像	
2-2 C-6	20	2,000	160	20	S-2	1	非解像	
2-3 C-7	20	2,000	160	20	S-2	6	非解像	田舎露光不可

第3表の比較例に示したように、極端に高い軟化点（融点）を有するエポキシ樹脂を硬化成分とする比較試料：C-5や、常温固形のシクロヘキセンオキシ型脂環式エポキシ樹脂を硬化成分とする比較試料：C-6の場合には、現像感度および解像性が共に低く、また、軟化点（融点）の低いシクロヘキセンオキシ型脂環式エポキシ樹脂を硬化成分とする比較試料：C-7の場合には、比較的優れた現像感度を示すものの、乾燥被膜がタック性を有し密着露光できないため、目的とする解像性が得られない。

これらの比較試料に対し、本発明の画像形成用エポキシ樹脂組成物は、露光条件、硬化条件、現像条件等を変えても、いずれも優れた現像感度および解像性を示す。

(3) 光カチオン重合開始剤の種類による現像感度

前記調製した画像形成用エポキシ樹脂組成物：A-5～A-7および比較用エポキシ樹脂組成物：のそれぞれを使用し、前記第(2)項に準じて砂目立てアルミニウム板に塗布、乾燥し、膜厚約30 μ

mの乾燥被膜を形成した。

この乾燥被膜に、第(2)項で用いた21段ステップタブレットを密着して乗せ、第(2)項で用いた高圧水銀灯を用いて露光した後、加熱処理を行い、放冷後20 $^{\circ}\text{C}$ の1,1,1-トリクロロエタンを用いて第(2)項に準じて現像した。

露光、加熱処理条件およびステップタブレットの残膜段数を第4表に示す。

第4表 光カチオン重合開始剤の種類による現象観察

種	号	試料番号	光カチオン 重合開始剤 種別	露光、加熱条件		
				400mJ/cm ² 80℃×20分	400mJ/cm ² 160℃×20分	2,000mJ/cm ² 160℃×20分
ア	3-1	A-5	7-チモニン酸塩系	5	5	10
	3-2	A-6	7-チモニン酸塩系	0	0	7
	3-3	A-7	7-チモニン酸塩系	0	0	3
イ	3-1	C-1	リン酸塩系	0	0	0
	3-2	C-2	リン酸塩系	0	0	0
	3-3	C-3	リン酸塩系	0	0	0
ロ	3-4	C-4	不明	0	0	0

第4表に示したように、リン酸塩系の芳香族スルホニウム化合物を光カチオン重合開始剤として用いた場合には、露光条件および加熱条件を変えても、画像が得られないのに対し、本発明のアンチモン酸塩系の芳香族スルホニウム化合物を光カチオン重合開始剤として使用した場合には、露光条件、加熱条件を変えることにより、画像が形成される。

(4) 硬化物特性

第(1)項で調製した画像形成用エポキシ樹脂組成物A-8、A-10、A-11、C-8およびC-9のそれぞれを、ガラスエポキシ基板に乾燥後の膜厚が30～35μmになるようにスピナーを使用して塗布した後、80℃の熱風中20分間乾燥し、乾燥被膜を形成した。

冷却後、3kw超高压水銀灯を使用し、2000mJ/cm²の全面露光後、120℃の熱風中で30分間加熱処理した。

得られた乾燥被膜および硬化被膜の塗膜物性を下記の方法で評価し、その結果を第5表に示した。

(評価方法)

(a) 未露光被膜のタック性

未露光被膜を指触観察し、タック性を評価した。

(b) 鉛筆硬度と密着性

JIS-K-5400に準拠し、鉛筆硬度の測定およびゴバン目割離試験を実施した。

(c) はんだ耐熱性

JIS-C-6481に準拠し、260℃のはんだ浴に30秒間浸漬した後、ゴバン目割離試験を実施した。

(d) 電気絶縁抵抗

JIS-C-6481に準拠し、常態および耐湿試験後(温度40℃、湿度95%の雰囲気下)に65時間保持した後、10分間室温に放置したものの電気絶縁抵抗(Ω)を測定した。

(e) 耐溶剤性

煮沸トリクレン中に5分間浸漬後、ゴバン目割離試験を実施した。

(f) 耐めっき液性

下記の組成を有する70℃の温度の化学銅め

き液(pH 12.5に調整)に20時間浸漬後、ゴバン目割離試験を実施した。

硫酸銅	:	0.04モル
EDTA	:	0.10モル
ホルマリン	:	0.01モル
2,2-ジピリジル	:	10 mg
シアン化カリ	:	20 mg
界面活性剤	:	1.0 mg

また、20時間浸漬後のレジストの表面状態およびめっき液の状態を観察した。

第 5 表 硬化物特性

番 号		試料番号	タ ク ク 性	鉛 筆 硬 度	密 着 性	は ん だ 耐 熱 性	電気絶縁抵抗 ×10 ¹³ Ω・cm		耐溶剤性	耐めっき 液 性	備 考
							常 温	耐湿後			
実 施 例	4-1	A-8	無	6H	100/100	100/100	2.8	3.5	100/100	100/100	レジスト表面、めっき液共に特に異常なし
	4-2	A-10	無	6H	100/100	100/100	3.1	3.2	100/100	100/100	レジスト表面、めっき液共に特に異常なし
	4-3	A-11	無	7H	100/100	100/100	4.5	6.5	100/100	100/100	レジスト表面、めっき液共に特に異常なし
比 較 例	4-1	C-8	有	6H	100/100	100/100	6.8	2.8	100/100	80/100	レジスト表面が少し荒れ、つやがなくなる めっき液の泡立ちが多い
	4-2	C-9	無	7H	0/100	0/100	5.5	3.0	0/100	——	高圧水銀灯照射により赤褐色に着色する 密着性不良のため耐めっき液試験実施不能

第5表に示したように、シクロヘキセンオキシ型脂環式エポキシ樹脂を含有する比較試料：C-8を使用した場合、めっき液によりエステル結合が加水分解を受け耐めっき液性が低下する。また、比較試料：C-9を用いた場合には、接着性がほとんどなく、画像形成用として使用することができない。これらに対し、本発明の画像形成用エポキシ樹脂組成物を使用した場合には、極めて優れた硬化物特性を有する画像被膜が形成される。

(発明の効果)

本発明の画像形成用エポキシ樹脂組成物は、前記実施例に示したように、その乾燥被膜がタックフリーであり、密着露光が可能であることから、 $30 \mu\text{m}$ 以上の膜厚においても高い解像性を示す。

また、難燃性の溶剤を使用して現像することができる、実用性のある現像性を有する。

さらに、その硬化被膜は、従来、光重合系で用いられている(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂とは異なり、エポキシ樹脂本来の優れた硬化物特性を有している。したがって、エッチングレジス

トのような一時レジストとしてだけでなく、高い機械特性、耐熱特性、電気特性などが要求されるプリント配線板用などの永久レジストとして使用できる。また、刷板材用としても使用可能である。

本発明は、解像性および現像感度に優れ、かつ優れた硬化物特性を有する画像形成用エポキシ樹脂組成物を提供するものであり、その産業的意義は、極めて大きい。

特許出願人 (430) 日本曹達株式会社

代理人 (7125) 横山吉美